



TITLE:

X線分光と第一原理計算による合金 中微量元素分析の基礎研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

田中, 亮平

CITATION:

田中, 亮平. X線分光と第一原理計算による合金中微量元素分析の基礎研究. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20333>

RIGHT:

| | | | |
|---|------------------------------|----|-------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 田中 亮平 |
| 論文題目 | X線分光と第一原理計算による合金中微量元素分析の基礎研究 | | |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は合金中の微量元素分析方法を X 線分光学および第一原理計算法に基づき研究したもので以下の 8 章から構成される。</p> <p>第 1 章は序論で鉄鋼をはじめとする合金中の微量元素分析の重要性を述べ、分光測定や理論計算から得られた物質情報に基づく微量元素分析への適用と問題点についてまとめている。</p> <p>第 2 章では次世代の高強度構造用材料として着目されている Mg-RE-TM(RE=希土類元素, TM=遷移金属元素)多元系合金を第一原理計算に基づいて研究し、競合する不規則相の安定性を議論することで、積層順序や添加元素量がその熱力学的安定性に与える影響を明らかにした。Mg-Y-Zn 合金の体積弾性率は原子配置に依存せず、各組成・積層において、Mg に Y, Zn を添加した際の相安定性に対する格子振動の影響が少ないことが判明した。積層欠陥を有する不規則相の界面エネルギーは、積層欠陥を含まない fcc 構造および hcp 構造の平均の界面エネルギーよりも低くなり、積層欠陥を導入することにより安定化することが明らかになった。これは一般の合金系とは異なる傾向であり、このことが LPSO(long-period stacking ordered)構造形成に重要な役割を果たしている」と結論した。</p> <p>第3章はMg基多元系合金に形成される特異な構造の形成に関して、元素間相互作用に依存しない特殊な微視的状态の情報に基づき、不規則相中の短範囲規則度の観点から考察を行い、添加元素により形成される特異な構造と短範囲規則度との相関を体系的に整理したものである。短範囲規則度から結晶格子中におけるRE-Zn (RE = Y, Er, Ho, Dy, Tb) およびGd-Al対クラスターの存在確率を算出した。長周期積層構造を形成する系について、添加元素による対クラスター存在確率は増加傾向を示した。他方、LPSO構造を形成しないMg-La-Zn系においては、La-Zn対クラスターの存在確率は不規則相中のものに比して増加の傾向を示さなかった。このMg系三元合金の不規則相における短範囲規則度の傾向は、LPSO構造中における希土類元素と遷移金属元素で形成される特異なL1₂型クラスターに強く相関することを示した。</p> <p>第 4 章はケイ素鋼中の鉄の蛍光 X 線分析およびその形状の電子状態計算を用いた解析および酸化鉄の酸化還元性などの化学的性質を、蛍光 X 線スペクトルと電子状態計算から定性的に説明することを試み、元素間の電荷移動や試料組成の観点から体系的な整理を行ったものである。スペクトル測定の結果、純鉄と比してケイ素鋼中の Fe Kα 線に統計的に有意なシフトは見られなかった。酸化鉄、鉄シリサイド中での Fe の有効電荷と電荷移動量から、原子組成にして Fe : Si = 1 : 4 の化合物であれば Fe Kα線にケミカルシフトが生じると考えられる。しかしこの場合、観測される</p> | | | |

| | | | |
|---|--------|----|-------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 田中 亮平 |
| <p>Fe Kα 線の強度は Si に対して 1/4 となり高精度でのスペクトル測定は困難である．このことから内殻電子を励起する分光法によって Fe-Si 化合物中での Fe の化学状態のわずかな差異を識別することは不可能であり，化合物中における原子価数の違いを捉えるためには Si の内殻分光測定を行うべきであることがわかった．</p> <p>第 5 章は希薄溶体の定量分析精度とサンプリング量の関係について計算機実験を行い，定量分析に最低限必要なサンプリング量を研究したものである．走査プローブ顕微鏡などの原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた分析における微量元素の検出精度を，サンプリング量と試料濃度の関係に基づき明らかにした．原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた場合であっても，表面に存在する微量不純物元素の濃度を高精度に測定するためには，試料濃度に応じて多くのサンプリング原子を必要とすることを定量的に明らかにした．</p> <p>第 6 章はエネルギー分散型蛍光 X 線分析において観測される偽ピークの強度と入射 X 線強度の関係について，和ピーク強度に関する解析式を導き，その有効性をモンテカルロシミュレーションに基づき検証した．m 次の和ピーク強度は入射 X 線のパルス数と時間分解能の m 乗に比例する．このことから，和ピークを避けるための検出器の時間分解能と X 線強度の関係を明らかにした．</p> <p>第 7 章は微量元素の高感度分析手法として用いられている 3 次元偏光光学系における蛍光 X 線理論強度を，スピナー軌道相互作用を考慮し，励起される電子の全角運動量の半古典的描像に基づき計算したものである．偏光光学系を用いた場合，X 線の強度が入射 X 線と出射 X 線の断面積にのみに比例するとして計算すると，L 線の強度比が無偏光の場合の $L\alpha : L\beta = 2 : 1$ ではなく，$1 : 1$ となることを理論的に導いた．偏光光学系を用いる蛍光 X 線分析法では，特性 X 線強度が無偏光の場合とは異なることに注意して定量分析しなければならないことがわかった．</p> <p>第 8 章は総括であり，本論文で得られた成果についてまとめている．</p> | | | |

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、微量添加元素を含む多元系合金を対象として、その成分元素解析を X 線分光学および理論計算の観点から試みたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 結晶格子の情報をあらわに取り扱う計算手法を、長周期積層構造を有するMg基3元系合金に適用することで、規則相と競合する不規則相における熱力学的安定性や構造の予測を行った。この合金系はMg母相への積層欠陥の導入により安定化することが示された。この一般の合金系とは異なる安定化の傾向が、Mg基合金中長周期積層構造の形成に重要な役割を果たしていることを明らかにした。また微量に添加された遷移元素・希土類元素により形成される特有の構造と不規則相中の短範囲規則度との間に高い相関があることを明らかにした。
2. ケイ素鋼中の鉄の蛍光X線分析スペクトル形状および酸化鉄の酸化還元性などの化学的性質を、鉄シリサイド・酸化鉄中での鉄の有効電荷と電荷移動量の観点から解析し、内殻電子を励起する分光法に基づき鉄化合物中での鉄の化学状態の差異を識別することは困難であることを示した。
3. 走査プローブ顕微鏡などの原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた分析における微量元素の検出下限を、サンプリング量と元素濃度の関係に基づき明らかにした。原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた場合であっても、表面に存在する微量不純物元素の濃度を高精度に測定するためには、試料濃度に応じて多くのサンプリング原子を必要とすることを定量的に明らかにした。
4. 微量元素の分析精度に影響をあたえるX線スペクトルに現れるピーク強度について、試料濃度・入射X線強度・装置の時間分解能の観点から解析式を導出し、実験で得られたピーク強度を定量的に説明することに成功した。また、特性X線スペクトルの強度比が入射X線の偏光度に依存して変化する現象を、角運動量を考慮し、X線スペクトルの理論強度を算出した。

本論文は、要するに、X 線分光学および理論計算を基礎として、合金の微量元素分析の定量精度を向上させるための基礎研究を行ったものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 1 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。